(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102728816 A
(43)申请公布日 2012.10.17

(21)申请号 201210185274.3

(22)申请日 2012.06.07

(71)申请人 中国兵器工业第五九研究所
地址 400039 重庆市沙坪坝区渝州路33号

(72)发明人 陈强 赵高瞻 陶健全 万元元
邓天泉 孙昌建 黄静

(51)Int.Cl.
B22D 19/00(2006.01)
C22C 1/02(2006.01)
C22C 23/00(2006.01)

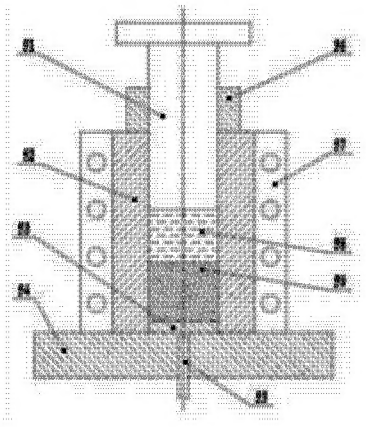
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54)发明名称

一种 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的制备方法

(57)摘要

本发明提供一种 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的制备方法，其特征在于：通过湿混模压、低温干燥和高温烧结工艺制备出所需体积分数的蜂窝状 Al_2O_{3sf} 预制块，采用液态浸渗法获得 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料铸态坯料，最后对该铸坯进行二次加热，得到优良的上述复合材料的半固态坯料，用于触变成形。本发明解决了传统镁合金产品性能难以满足工业发展需要的问题，工艺简单，稳定可靠，适宜大规模生产，推广应用前景光明。



CN 102728816 A

1. 一种 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的制备方法，其特征在于：采用湿混制浆、模压成型、低温干燥和高温烧结工艺制备出蜂窝状的 Al_2O_{3sf} 预制块，并借助加压浸渗、凝固的液态浸渗工艺将已熔炼好的 AZ91D 镁合金液填充入预制块间隙，获得 Al_2O_{3sf} 增强 AZ91D 镁基复合材料铸坯，最后对该铸坯进行二次重熔，得到 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料的半固态坯料。

2. 如权利要求 1 所述的 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的制备方法，其中用于制备 Al_2O_{3sf} 预制块的具体方法包括以下步骤：

第一步，对增强体材料 Al_2O_3 纤维进行预处理，除去其中的夹杂物及非纤维状的 Al_2O_3，称取待用；

第二步，配制分散液待用；

第三步，舀取分散液缓慢倒入搅拌制浆装置中，将 Al_2O_3 纤维少量多次加入分散液中并通过搅拌桨搅拌打散，直至 Al_2O_3 纤维在分散液中弥散分布且浆料充分发泡，充分发泡的浆料呈冰淇淋状软膏体；

第四步，将增强体浆料倒入预制块的压制模具中模压成型；

第五步，将预制块在焙烧炉内进行干燥烧结；

第六步，依据最终成形件体积将预制块分割成段待用。

3. 如权利要求 2 所述的 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的制备方法，其中用于制备 Al_2O_{3sf} 预制块的具体方法中的分散液的配制方法为：将水加热到 90℃以上，然后加入 PVA（聚乙烯醇）搅至全溶，再加入甘油（丙三醇）和 $Al(H_2PO_4)_3$ 搅匀；其中每 200ml 水中匹配配有 5g PVA 作为发泡剂、5ml 甘油作为 PVA 溶液增塑剂、20g $Al(H_2PO_4)_3$ 作为高温粘结剂。

4. 如权利要求 2 所述的 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的制备方法，其中用于制备 Al_2O_{3sf} 预制块的具体方法中的模压成型步骤具体包括：首先在凹模底部铺设过滤垫，倒入浆料后使凸模在载荷作用下下行，直至不再渗出分散液时停止并静置 1~2min，取出预制块。

5. 如权利要求 2 所述的 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的制备方法，其中用于制备 Al_2O_{3sf} 预制块的具体方法中的干燥烧结步骤，具体包括：随炉缓慢升温，并对预制块进行分段保温，其中分段保温区间为：60℃ ×2h、120℃ ×24h、300℃ ×4h、500℃ ×4h、800℃ ×4h，之后随炉降至室温并出炉。

6. 如权利要求 1 所述的 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的制备方法，其中用于制备 Al_2O_{3sf} 增强 AZ91D 镁基复合材料铸坯的具体方法，包括以下步骤：

第一步，熔炼 AZ91D 镁合金，精炼结束后在 750℃保温待用；

第二步，利用模具自带加热装置预热凹模模膛至 150~200℃并喷涂石墨粉，将烧结好的预制块放入凹模模膛底部，升高模膛温度至 490~510℃；

第三步，将略大于预制块间隙体积的镁合金液浇入凹模模膛，下行凸模开始浸渗，凸模下行速度 0.4~0.5mm/s，浸渗压力 0.4~0.5MPa；

第四步，合金液完全浸渗入预制块后继续利用凸模施加压力并保持 5~10min，直至合金液完全凝固；

第五步，上行凸模，顶出凝固完成的复合材料铸坯，去除上端未浸渗的镁合金薄层及表面氧化皮。

7. 如权利要求 1 所述的 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的制备方法，其中用于制备 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的具体方法，包括：

第一步，将电阻炉升温至 570℃ ±5℃保温，并通入氩气进行气保护；

第二步，将复合材料铸坯放入电阻炉中进行快速二次加热并保温 15~20min，铸坯的升温速度约 3~5℃ /s。

一种 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的制备方法

[0001] 技术领域：

本发明涉及一种 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的制备方法，特别适用于半固态坯料触变成形获得 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料产品，属轻合金加工成形技术领域。

[0002]

背景技术：

镁合金由于具有轻质、耐冲击、抗震、比强度高、电磁屏蔽能力强、切削性能优良等诸多特性而成为当今材料领域研究的热点。随着材料加工技术的发展，特别是半固态金属加工技术的推广，镁合金在航空航天、武器装备、汽车、3C 产品等领域正获得日益广泛的应用。

[0003] 然而镁合金的低强度、低磨损抗力、高热膨胀系数等限制了它的广泛应用。非连续增强镁基复合材料的出现可以消除或减轻上述不足，故而成为继铝基复合材料之后又一具有竞争力的轻金属基复合材料。常用的镁基复合材料非连续增强体包括晶须、颗粒和纤维等。晶须增强的镁基复合材料具有优良的力学性能，但价格相对昂贵，很大程度上限制了其广泛应用；颗粒增强镁基材料成本低、耐磨，但断裂形式趋向于脆性断裂，材料的显微硬度、抗疲劳性和摩擦因数直接受界面距离影响；纤维价格便宜，用于镁基复合材料，可使其具有高强度、耐磨、耐热、减震、轻质、隔音、导电、导磁等优良特性，显著改善镁合金的性能，成为当前研究的热点。

[0004] 半固态金属成形技术的出现为镁合金的发展带来了曙光，对于纤维增强镁基复合材料同样如此。与传统的金属基复合材料成形方法相比，镁基复合材料半固态成形可避免增强体与基体之间发生大量的界面反应，防止常规方法中纤维加入后合金熔体的粘度、流动性的恶化；加工温度低，模具寿命长；成形力小，充型能力强，可成形接近最终形状的复杂制件；制件显微组织细化，缺陷和偏析少。

[0005]

发明内容：

本发明的目的在于提供一种 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的新型制备方法，使镁合金半固态坯料的制备更加简单、稳定、经济、高效。

[0006] 本发明的目的是这样实现的，一种 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的制备方法，其特征在于：采用湿混制浆、模压成型、低温干燥和高温烧结工艺制备出蜂窝状的 Al_2O_{3sf} 预制块，并借助加压浸渗、凝固的液态浸渗工艺将已熔炼好的 AZ91D 镁合金液填充入预制块间隙，获得 Al_2O_{3sf} 增强 AZ91D 镁基复合材料铸坯，最后对该铸坯进行二次重熔，得到 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料的半固态坯料。

[0007] 上述用于制备 Al_2O_{3sf} 预制块的具体方法，包括以下步骤：

第一步，对增强体材料 Al_2O_3 纤维进行预处理，除去其中的夹杂物及非纤维状的 Al_2O_3，称取待用；

第二步，配制分散液。将水加热到 90℃以上，然后加入 PVA（聚乙烯醇）搅至全溶，再加入甘油（丙三醇）和 $Al(H_2PO_4)_3$ 搅匀；

第三步，舀取分散液缓慢倒入搅拌制浆装置中，将 Al_2O_3 纤维少量多次加入分散液中并

通过搅拌桨搅拌打散，直至Al_2O_3纤维在分散液中弥散分布且浆料充分发泡。充分发泡的浆料呈冰淇淋状软膏体。搅拌桨为叶片不带斜度的医用塑料叶片搅拌桨，叶片展宽为Φ64mm，搅拌速度约700~800转/分；

第四步，将增强体浆料倒入预制块的压制模具中模压成型。首先在凹模底部铺设过滤垫，倒入浆料后使凸模在载荷作用下下行，直至不再渗出分散液时停止并静置1~2min，取出预制块；

第五步，将预制块在焙烧炉内进行干燥烧结。具体工艺为：随炉缓慢升温，并按以下区间进行分段保温：60℃×2h、120℃×24h、300℃×4h、500℃×4h、800℃×4h，之后随炉降至室温并出炉。

[0008] 第六步，依据最终成形件体积将预制块分割成段待用。

[0009] 上述用于制备Al_2O_{3sf}/AZ91D镁基复合材料铸坯的具体方法，包括以下步骤：

第一步，熔炼AZ91D镁合金，精炼结束后在750℃保温待用。

[0010] 第二步，利用模具自带加热装置预热凹模模膛至150~200℃并喷涂石墨粉，将烧结好的预制块放入凹模模膛底部，升高模膛温度至490~510℃。

[0011] 第三步，将定量的镁合金液浇入凹模模膛，下行凸模开始浸渗。合金液体积略大于预制块间隙体积；

第四步，合金液完全浸渗入预制块后继续利用凸模施加压力，保持5~10min直至合金液完全凝固；

第五步，上行凸模，顶出凝固完成的复合材料铸坯，去除上端未浸渗的镁合金薄层及表面氧化皮。

[0012] 上述用于制备Al_2O_{3sf}/AZ91D镁基复合材料半固态坯料的具体方法，包括以下步骤：

第一步，将电阻炉升温至570℃±5℃保温，并通入氩气进行气保护；

第二步，将复合材料铸坯放入电阻炉中进行快速二次加热（坯料升温速度约3~5℃/s）并保温15min，即得到具有触变性能且组织、性能优良的Al_2O_{3sf}/AZ91D镁基复合舀取分散液缓慢倒入搅拌制浆装置中，材料半固态坯料。

[0013]

附图简述

本发明的目的和优点将通过如下详细描述和说明书附图得到进一步体现。其中：

图1示出了Al_2O_{3sf}预制块的制备流程；

图2是搅拌制浆装置示意图，其中21. 搅拌杯；22. 搅拌桨；23. 浆料；

图3是预制块的模压成型模具示意图，其中31. 凸模；32. 凹模；33. 浆料；34. 过滤垫；35. 下模板（带细通孔）；

图4是预制块的干燥烧结示意图；

图5是预制块液态浸渗装置示意图，其中51. 凸模；52. 凹模；53. 垫板；54. 下模板；55. 顶杆；56. 限位块；57. 加热装置；58. 镁液；59. 预制块；

图6示出了Al_2O_{3sf}预制块；

图7示出了Al_2O_{3sf}/AZ91D镁基复合材料铸坯。

[0014]

具体实施方式

[0015] 本发明提供了一种 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的制备方法，其采用湿混制浆、模压成型、低温干燥和高温烧结工艺制备出蜂窝状的 Al_2O_{3sf} 预制块，并借助加压浸渗、凝固的液态浸渗工艺将已熔炼好的AZ91D镁合金液填充入预制块间隙，获得 Al_2O_{3sf} 增强AZ91D镁基复合材料铸坯，最后对该铸坯进行二次重熔，得到 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料的半固态坯料。

[0016] 图 1 中示出了 Al_2O_{3sf} 预制块的制备流程，其具体包括以下步骤：

第一步，对增强体材料 Al_2O_3 纤维进行预处理，除去其中的夹杂物及非纤维状的 Al_2O_3，称取待用；

第二步，按照表 1 的配方配制分散液。将水加热到 90℃以上，然后加入 PVA(聚乙烯醇)搅至全溶，再加入甘油(丙三醇)和 $Al(H_2PO_4)_3$ 搅匀；

表 1 分散液配方及其成分的作用

	PVA(g)	甘油 (ml)	$Al(H_2PO_4)_3$(g)	水 (ml)
用量	5	5	20	200
作用	发泡剂	PVA 溶液增塑剂	高温粘结剂	溶剂

第三步，舀取分散液缓慢倒入如图 2 所示的搅拌制浆装置中，将 Al_2O_3 纤维少量多次加入分散液中并通过搅拌桨搅拌打散，直至 Al_2O_3 纤维在分散液中弥散分布且浆料充分发泡。充分发泡的浆料呈冰淇淋状软膏体。搅拌桨为叶片不带斜度的医用塑料叶片搅拌桨，叶片展宽为 Φ64mm，搅拌速度约 700~800 转 / 分；

第四步，将增强体浆料倒入如图 3 所示的预制块的压制模具中模压成型。首先在凹模底部铺设过滤垫，倒入浆料后使凸模在载荷作用下下行，直至不再渗出分散液时停止并静置 1~2min，取出预制块。凹模直径为 Φ61.5mm，载荷 15~ 20kg，浆料模压成型前后体积比约 1.5:1；

第五步，将预制块在焙烧炉内进行干燥烧结。图 4 示出了预制块的干燥烧结曲线图，该干燥烧结过程具体工艺为：随炉缓慢升温，并按以下区间进行分段保温：60℃ ×2h、120℃ ×24h、300℃ ×4h、500℃ ×4h、800℃ ×4h，之后随炉降至室温并出炉。

[0017] 第六步，依据最终成形件体积将预制块分割成段待用。(预制块直径为 Φ60 mm)

接着，上述用于制备 Al_2O_{3sf} 增强AZ91D镁基复合材料铸坯的具体方法，具体包括以下步骤：

第一步，熔炼 AZ91D 镁合金，精炼结束后在 750℃保温待用。

[0018] 第二步，利用模具自带加热装置预热凹模模膛至 150~200℃并喷涂石墨粉，将烧结好的预制块放入凹模模膛底部，升高模膛温度至 490~510℃。

[0019] 第三步，采用图 5 所示的模具，将略大于预制块间隙体积的镁合金液浇入凹模模膛，下行凸模开始浸渗。凸模下行速度 0.4~0.5mm/s，浸渗压力 0.4~0.5MPa；

第四步，合金液完全浸渗入预制块后继续利用凸模施加压力并保持 5~10min，直至合金液完全凝固；

第五步，上行凸模，顶出凝固完成的复合材料铸坯，去除上端未浸渗的镁合金薄层及表面氧化皮。

[0020] 最后，上述用于制备 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的具体方法，包括以

下步骤：

第一步，将电阻炉升温至 570℃ ±5℃保温，并通入氩气进行气保护；

第二步，将复合材料铸坯放入电阻炉中进行快速二次加热（坯料升温速度约 3~5℃ /s）并保温 15min，即得到具有触变性能且组织、性能优良的 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料。

[0021] 本发明的优势在于：

上述分散液对 Al_2O_3 纤维基本无腐蚀作用，其中的 PVA 和甘油的水溶液具有低温粘结作用，可满足预制块对湿态强度的要求；而其中的 $Al(H_2PO_4)_3$ 在 500℃左右焙烧时产生如下反应，生成的 $Al(PO_3)_3$ 具有高温粘结作用，可满足预制块对高温强度的要求。

[0022] $$Al(H_2PO_4)_3 \xrightarrow{\triangle} Al(PO_3)_3 + 3H_2O \qquad (1-1)$$

通过调节上述分散液的加入比例，可以获得从 5vol.％到 40vol.％ 之间任意 Al_2O_3 体积分数的预制块，满足各种 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料产品的性能需要。

[0023] 上述焙烧工艺还可以促使预制块内水分的排出，促使有机粘结剂碳化、挥发，同时除掉增强体表面吸附的 O_2、CO、CO_2 等气体，改善增强体和合金液的润湿性。

[0024] 预制块焙烧结束后依据最终成型件体积进行定量分割，并通过液态浸渗法制备出近净成形的复合材料铸坯，避免了通常情况下复合材料硬度过高不易切割的难题，有利于节约生产成本。

[0025] 利用凸模进行液态浸渗，借助外部压力，一方面有利于镁合金液向预制块间隙的充分浸渗；另一方面在凝固阶段继续施压，可使合金液获得加压凝固效果，保证合金液内、外层受压一致且同时进入过冷状态、同时形核，最终得到细小、致密且枝晶不发达的组织；另外，凸模可使合金液与空气隔绝，从而减少氧化、过烧。

[0026] 上述方法制备 Al_2O_{3sf}/AZ91D 镁基复合材料半固态坯料的方法自动化程度高，工艺过程稳定高效，坯料品质优良可靠，便于实现规模化生产。

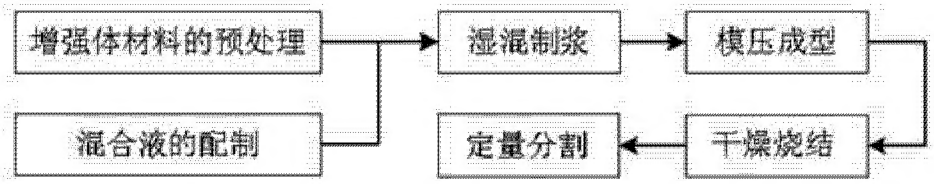

增强体材料的预处理
湿混制浆
模压成型
混合液的配制
定量分割
干燥烧结

图 1

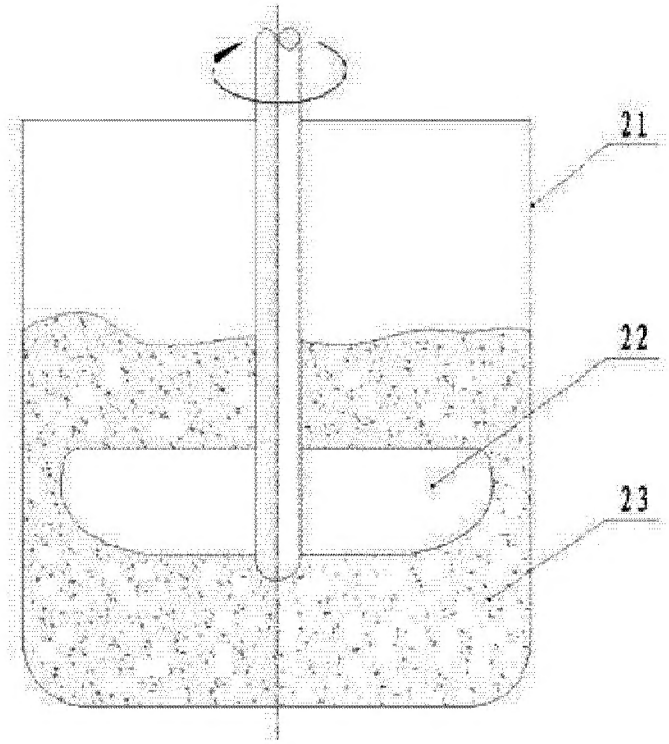

21
22
23

图 2

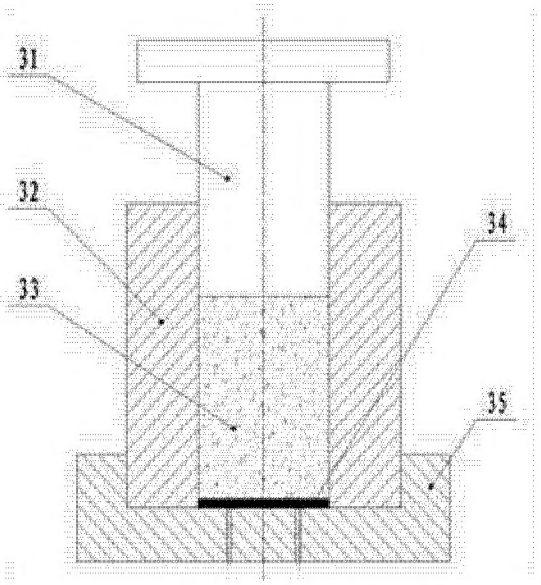

31
32
33
34
35

图 3

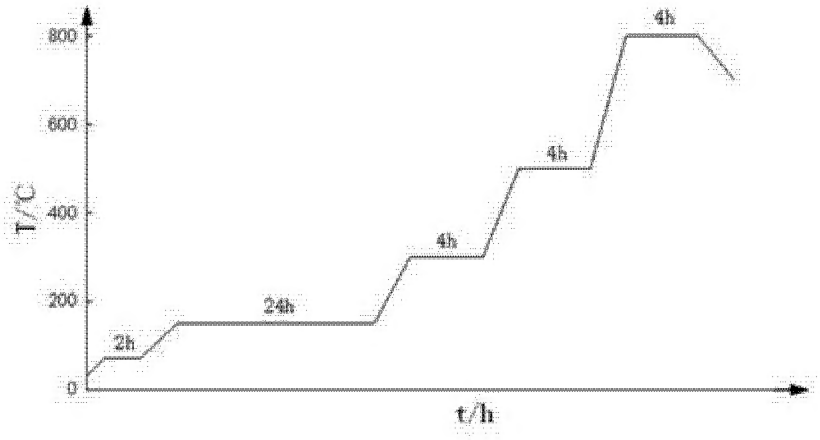

800
600
400
200
0
T/℃
2h
24h
4h
4h
4h
t/h

图 4

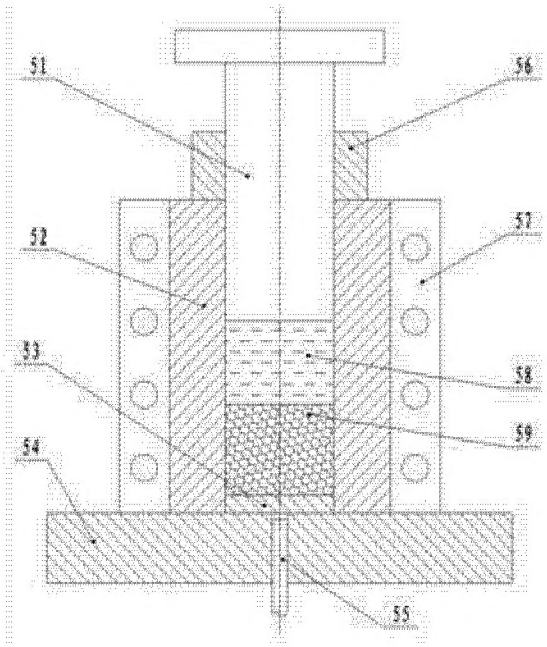


图 5

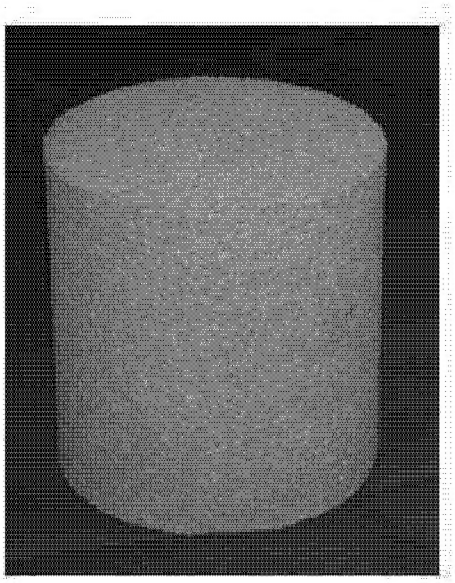


图 6

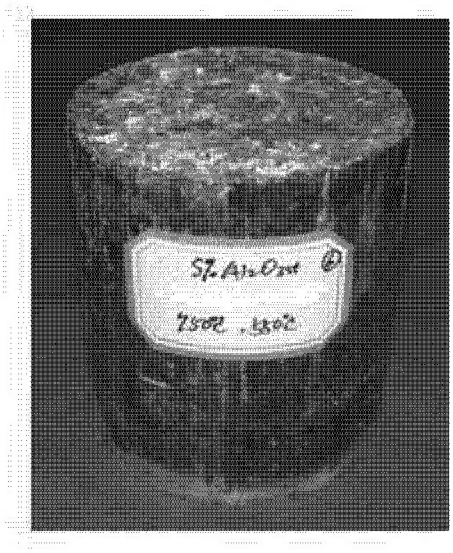


图 7